

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100510

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 89/00

識別記号

F I  
C 0 8 L 89/00

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-263449

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 397052424

日本フッカー株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目5-1 新丸  
ビル6階98号

(72) 発明者 外山 善臣

東京都杉並区西荻北3丁目26-2

(72) 発明者 林 敏雄

大阪府高槻市栄町1丁目12-23-405

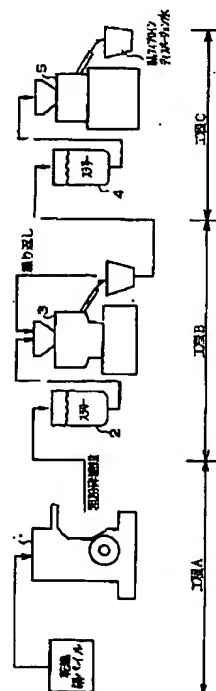
(74) 代理人 弁理士 本庄 武男

(54) 【発明の名称】 絹フィブロインディスパーション水及びその製造方法など

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 タンパク繊維である絹としての優れた特性を維持し、無機塩などの不純物を一切含まない絹フィブロイン微粉末とその製造方法などを提供する。

【解決手段】 まず、原料の乾燥絹パイルを乾燥状態で物理的に粉碎し(工程A)、続いて、水と共に物理的に粉碎し(工程B)、石臼型超微粒摩砕機等により、水と共に物理的な方法で繊維長1~200 $\mu$ mになるまで微粉碎し(工程C)、絹フィブロインディスパーション水を得る。これは、無機塩等の不純物が全く含まれていないため人体に安全で優しく、また、塊や絡み合いによる沈殿等がなく平滑性に優れているため、絹フィブロインの優れた特性を十分に生かすことができ、化粧品、不織布表面吹き付け、粉末状絹フィブロイン繊維など様々な用途への応用が期待できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉砕して得られる絹フィブロインディスパージョン水。

【請求項2】 絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉砕して得られる絹フィブロインディスパージョン水を、所定の方法で乾燥させて得られる絹フィブロイン微粉末。

【請求項3】 絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉砕して得られる絹フィブロインディスパージョン水を、所定の処理により任意の繊維組成物に吸着させて得られる絹フィブロイン吸着繊維組成物。

【請求項4】 上記所定の処理が、上記絹フィブロインディスパージョン水の上記任意の繊維組成物への吹き付けである請求項3記載の絹フィブロイン吸着繊維組成物。

【請求項5】 上記所定の処理が、上記絹フィブロインディスパージョン水への上記任意の繊維組成物の浸漬である請求項3記載の絹フィブロイン吸着繊維組成物。

【請求項6】 上記所定の処理が、上記絹フィブロインディスパージョン水の上記任意の繊維組成物への塗布である請求項3記載の絹フィブロイン吸着繊維組成物。

【請求項7】 絹フィブロイン繊維を水と共に物理的な方法で微粉砕する微粉砕工程を具備する絹フィブロインディスパージョン水の製造方法。

【請求項8】 上記微粉砕工程の前に、上記絹フィブロイン繊維を物理的若しくは化学的に粗粉砕する粗粉砕工程を具備する請求項7記載の絹フィブロインディスパージョン水の製造方法。

【請求項9】 上記粗粉砕工程が、上記絹フィブロイン繊維を乾燥状態で物理的に粉砕する第1の粗粉砕工程と、上記乾燥粗粉砕工程で粉砕された上記絹フィブロイン繊維を、水と共に物理的に粉砕する第2の粗粉砕工程とで構成される請求項8記載の絹フィブロインディスパージョン水の製造方法。

【請求項10】 上記微粉砕工程において、上記絹フィブロイン繊維を1～200 $\mu$ m以下になるまで微粉砕する請求項7～9のいずれかに記載の絹フィブロインディスパージョン水の製造方法。

【請求項11】 上記微粉砕工程に、石臼型超微粒摩砕機を用いる請求項7～10のいずれかに記載の絹フィブロインディスパージョン水の製造方法。

【請求項12】 絹フィブロイン繊維を水と共に物理的な方法で微粉砕する微粉砕工程と、上記微粉砕工程で得られた絹フィブロインディスパージョン水を、所定の方法で乾燥させて粉末化する粉末化工程とを具備する絹フィブロイン微粉末の製造方法。

【請求項13】 上記所定の方法が、スプレードライである請求項12記載の絹フィブロイン微粉末の製造方法。

【請求項14】 上記所定の方法が、フリーズドライである請求項12記載の絹フィブロイン微粉末の製造方法。

【請求項15】 上記粉末化工程において、上記絹フィブロインディスパージョン水を乾燥させ、得られた固形物を乾燥状態で微粉砕して粉末化する請求項12記載の絹フィブロイン微粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絹フィブロイン繊維を微粉砕して得られる絹フィブロインを水中に微分散させた絹フィブロインディスパージョン水とその製造方法、上記絹フィブロイン繊維の微粉末とその製造方法、及び上記絹フィブロインディスパージョン水を吸着させた絹フィブロイン吸着繊維組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、製糸できない絹糸屑や繭屑を石ケン及び炭酸ソーダ等で精練することにより、真綿状の絹フィブロイン繊維を得ることができる。このようにして得られた絹フィブロイン繊維を極めて細かく粉砕して得られる絹フィブロイン粉末は、その適度な吸湿性、保水性、皮膚に対する優れた親和性、紫外線吸収性などの優れた特性から、化粧品の添加剤としての利用などさまざまな用途が期待でき、今まで無駄になっていた絹繊維の有効利用を図ることができるものと期待される。ところが、この絹フィブロイン繊維は硬いため、簡単に微粉砕することができず、従来のグラインダによる粉砕方法ではせいぜい1～2mm程度の粉末しか得られなかった。これでは粒子が大きすぎ、得られた粉末は非常に凝縮しやすいために平滑性を欠き、上述したような優れた特性を十分に生かすことができなかった。そこで、加水分解を利用して、絹フィブロイン繊維の微粉末を製造する方法が、例えば特開昭61-183298号公報に提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記加水分解を用いた方法では、着色、着臭が生じたり、無機塩などの不純物が生じるなどの問題点があった。これは、例えば得られた絹フィブロイン微粉末を、人体に直接使用する化粧品などに利用する場合には、特に致命的な欠陥となる。例えば、化粧品に無機塩などの不純物がたとえ微量でも混入すると、化粧品自体の安定性に影響を与えるだけでなく、皮膚に刺激を与えるなど、人体に悪影響を及ぼす危険性もある。また、上記無機塩などの不純物を完全に除去することは困難であり、仮にできたとしても非常にコストがかかってしまうと共に、この塩類の処理という工程上、公害的要素が加わることになる。更に、上記加水分解を用いると、製造された絹フィブロイン繊維の微粉末はアミノ酸の状態まで分解されてしまい、タンパク繊維である絹としての優れた特性の多

くを失ってしまうという問題点もあった。また、加水分解により得られた微粉末の粒子は球形に近い形状を呈しており、化粧品等に用いる場合には肌から剥離されやすく、また、他の繊維などとの絡みが弱いために不織布等の表面に吹き付けて使用するという用途に向かないという問題点もあった。本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、タンパク繊維である絹としての優れた特性を維持し、無機塩などの不純物を一切含まない絹フィブロイン微粉末とその製造方法などを提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉砕して得られる絹フィブロインディスパージョン水として構成されている。更には、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉砕して得られる絹フィブロインディスパージョン水を、所定の方法で乾燥させて得られる絹フィブロイン微粉末である。更には、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉砕して得られる絹フィブロインディスパージョン水を、所定の処理により任意の繊維組成物に吸着させて得られる絹フィブロイン吸着繊維組成物である。この時、上記所定の処理としては、例えば上記絹フィブロインディスパージョン水の上記任意の繊維組成物への吹き付けや塗布、或いは上記絹フィブロインディスパージョン水への上記任意の繊維組成物の浸漬等が考えられる。上記絹フィブロインディスパージョン水を製造する方法は、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的な方法で微粉砕する微粉砕工程を具備する絹フィブロインディスパージョン水の製造方法として構成される。また、上記微粉砕工程の前に、上記絹フィブロイン繊維を物理的若しくは化学的に粗粉砕する粗粉砕工程を具備するように構成することもできる。この時、上記粗粉砕工程を、上記絹フィブロイン繊維を乾燥状態で物理的に粉砕する第1の粗粉砕工程と、上記乾燥粗粉砕工程で粉砕された上記絹フィブロイン繊維を、水と共に物理的に粉砕する第2の粗粉砕工程とで構成することもできる。

【0005】また、上記微粉砕工程において、上記絹フィブロイン繊維を1~200 $\mu$ mになるまで微粉砕することにより、塊や絡み合いによる沈殿等がなく、より平滑性に優れた絹フィブロインディスパージョン水が得られ、絹フィブロインの優れた特性を十分に生かすことができ、様々な用途への応用が期待できる。尚、上記微粉砕工程には、例えば石臼型超微粒摩砕機を用いることができる。また、上記絹フィブロイン微粉末を製造する方法としては、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的な方法で微粉砕する微粉砕工程と、上記微粉砕工程で得られた絹フィブロインディスパージョン水を、所定の方法で乾燥させて粉末化する粉末化工程とを具備する絹フィブロイン微粉末の製造方法として構成される。上記粉末化

工程における上記所定の方法としては、スプレードライやフリーズドライによる方法を用いることができる。また、上記粉末化工程において、上記絹フィブロインディスパージョン水を乾燥させ、得られた固形物を乾燥状態で微粉砕して粉末化することもできる。

#### 【0006】

【作用】本発明に係る絹フィブロインディスパージョン水の製造方法では、まず、粗粉砕工程において、原料の絹フィブロイン繊維が粗粉砕される。この粗粉砕工程は、更に、上記絹フィブロイン繊維を乾燥状態で物理的に粉砕する第1の粗粉砕工程と、上記乾燥粗粉砕工程で粉砕された上記絹フィブロイン繊維を、水と共に物理的に粉砕する第2の粗粉砕工程とで構成できる。尚、この粗粉砕工程は化学的な方法を用いて行ってもよい。上記粗粉砕工程で得られた粗粉砕繊維は、次の微粉砕工程において、例えば石臼型超微粒摩砕機により、水と共に物理的な方法で繊維長10 $\mu$ m以下になるまで微粉砕され、絹フィブロイン繊維の微粉末が水中に微分散した状態の絹フィブロインディスパージョン水が得られる。このように物理的な粉砕方法を用いて得られた絹フィブロインディスパージョン水は、無機塩等の不純物が全く含まれていないため人体に安全で優しく、また、塊や絡み合いによる沈殿等がなく平滑性に優れているため、絹フィブロインの優れた特性を十分に生かすことができ、化粧品など様々な用途への応用が期待できる。更に、物理的な方法のみを用いて絹繊維を微粉砕しているために、得られた絹フィブロインディスパージョン水内の絹フィブロイン繊維は天然のタンパク質の状態を維持しており、タンパク繊維である絹の優れた特性、例えば適度な吸湿性、保水性、皮膚に対する親和性、紫外線吸収性などを失うことなく有している。また、得られた絹フィブロインディスパージョン水内の絹フィブロイン繊維の粒子は、角のある不規則な形状を呈しており、他の繊維などと絡みやすいため、不織布等の表面に吹き付けて使用するという用途にも適している。上述のようにして得られた絹フィブロインディスパージョン水は、例えばスプレードライ、フリーズドライ、乾燥後ドライ粉砕などの方法を用いて、粉末状の絹フィブロイン繊維として、化粧品などの用途に利用することもできる。この粉末化方法の違いにより、それぞれ特性の異なる絹フィブロイン粉末が得られるため、用途に応じて使い分けることができる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下添付図面を参照して、本発明の実施の形態及び実施例につき説明し、本発明の理解に供する。尚、以下の実施の形態及び実施例は本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定する性格のものではない。ここに、図1は本発明の実施の形態に係る絹フィブロインディスパージョン水の製造方法の概略工程を示す図である。本実施の形態に係る絹フィ

ブロインディスパージョン水は、図1に示すような3段階の工程（工程A～C）により製造される。尚、原料としては、前述の如く絹糸屑や繭屑を精練精製して得られた乾燥絹パイルを使用する。以下、図1を用いて、絹フィブロインディスパージョン水の製造工程を順を追って説明する。

（工程A（第1の粗粉碎工程に相当））まず、粗粉碎機（カッターミル）1を用いて、原料の乾燥絹パイルをドライの状態に粗粉碎する。この工程では、乾燥絹パイルを繊維長2～3mm程度までカッティングする。上記粗粉碎機1としては、カッター枚数5～9枚、標準能力10～150Kg/Hr程度のものが適当である。具体的には、増幸産業株式会社製のMKCM-5等が使用できる。

【0008】（工程B（第2の粗粉碎工程に相当））上記工程Aで得られた粉末を、水を満たしたタンク2に投入してスラリー化させ、これを2枚の摩砕用円盤状特殊砥石を用いた摩砕機（コロイドミル）3に投入し、摩砕する。この工程では、必要に応じて上記摩砕機3による摩砕を数回（3～4回程度）繰り返すことにより目的にあった繊維長まで摩砕する。上記摩砕機3としては、グラインダ直径360mm程度、標準能力300～3000Kg/Hr程度のものが適当である。具体的には、増幸産業株式会社製のMKZA15-40等が使用できる。

（工程C（微粉碎工程に相当））上記工程Bで得られたスラリーを、2枚の摩砕用円盤状特殊砥石を用いた超微粒摩砕機5により、切断と共に捻じり、ひねりを与えながら摩砕する。上記工程Bと本工程Cとにより、最終的に繊維長1～10μmになるまで摩砕することができる。上記超微粒摩砕機5としては、グラインダ直径150～200mm程度、標準能力30～200Kg/Hr程度のものが適当である。具体的には、増幸産業株式会社製のMKZA6-5等が使用できる。この工程で得られた最終状態のスラリーは、このまま沈殿又は遠心脱水しても直ちに水に分散させることにより、塊や絡み合いによる沈殿等のない安定したディスパージョン水となる。

【0009】以上の3段階の工程では、加水分解等の化学的な方法は一切用いておらず、物理的な方法のみを用いて絹繊維を微粉碎しているため、最終的に無機塩等の不純物が全く含まれない人体に安全で優しい絹フィブロインディスパージョン水が得られる。また、得られた絹フィブロインディスパージョン水に含まれる絹繊維長は1～10μm程度と非常に細かく、塊や絡み合いによる沈殿等がなく平滑性に優れているため、絹フィブロインの優れた特性を十分に生かすことができ、様々な用途への応用が期待できる。尚、用途に応じて繊維長1～200μm間のコントロールが必要である。また、物理的な方法のみを用いて絹繊維を微粉碎しているために、得ら

れた絹フィブロインディスパージョン水内の絹フィブロイン繊維はタンパク質の状態を維持しており、タンパク繊維である絹の優れた特性、例えば適度な吸湿性、保水性、皮膚に対する親和性、紫外線吸収性などを失うことなく有している。また、得られた絹フィブロインディスパージョン水内の絹フィブロイン繊維の粒子は、物理的に引き裂かれたものであるため、角のある不規則な形状を呈しており、他の繊維などと絡みやすいため、不織布等の表面に吹き付けて使用するという用途にも適している。尚、上記工程A、Bについては上述のような物理的な粉碎方法ではなく、化学的な方法を用いてもよい。最終的に上記工程Cにより上記のような性質の絹フィブロインディスパージョン水を得られればよい。もちろんその場合には不純物の除去などに細心の注意を払う必要がある。

【0010】

【実施例】上記実施の形態により得られた絹フィブロインディスパージョン水は、絹の適度な保湿性、保水性、皮膚への親和性などの優れた特性を利用して、例えばそのままの状態化粧水、入浴剤、石鹸、歯磨きなどに用いることができる。また、様々な素材（例えばレーヨン、ウール）の不織布、織布やカード綿、紙などの繊維組成物の表面に吹き付けられ、絹不織布等と同様の肌触りが得られ、繊維組成物の高機能化、高付加価値化が可能となる。尚、繊維組成物への吹き付けの際には、絹フィブロインディスパージョン水をそのまま使用しても表面への付着力は十分得られるが、より耐久性を高めるために接着剤などを混入してもよい。或いは、接着剤を吹き付けた繊維組成物に絹フィブロインディスパージョン水や後述する絹フィブロイン粉末を吹き付けてもよい。また、絹フィブロインディスパージョン水を繊維組成物に吹き付ける以外に、例えば絹フィブロインディスパージョン水を繊維組成物の表面に塗布したり、繊維組成物を絹フィブロインディスパージョン水に浸漬することにより吸着させてもよく、用途によって使い分けることができる。また、上記絹フィブロインディスパージョン水から絹フィブロイン微粉末を取り出し、粉末の状態化粧品などに使用することもできる。上記絹フィブロインディスパージョン水から絹フィブロイン微粉末を取り出す方法としては、例えば下記のような3つの方法が考えられる。

【0011】（スプレードライによる方法）上記絹フィブロインディスパージョン水を、スプレードライ方式で粉末化する方法である。この方法では、絹フィブロイン繊維がスプレー粒子のままで脱水されるため、得られる粒子形は一定し、粒子相互の絡み合いがなく、流動性のある粉末が得られる。絹フィブロインディスパージョン水を粉末化する方法としては、このスプレードライによる方法を標準的に用いることが望ましい。この方法では、スプレー粒子の大きさ等により、得られる粉末の大

きさや濃度、粘性等が変化するため、スプレー粒子の大きさ等を使用目的に応じて適当に変化させることが必要である。具体的な例として、この方法を用いて次のよう

な条件で絹フィブロイン微粉末を製造したところ、平均粒子径約10 $\mu$ mの流動性のある絹フィブロイン微粉末が得られ、製造状況は極めて良好であった。

絹フィブロインディスパージョン水濃度	：3%
比重	：1.03
粘度	：約100cps
色	：白色
温度	：室温約15°C
使用液量	：9L
運転時間	：215min
アドマイザ(RPM)	：30000
入口温度	：150°C
出口温度	：78°C
サイクロン $\Delta P$ mmAP	：100

(フリーズドライによる方法) 上記絹フィブロインディスパージョン水を、フリーズドライにより粉末化する方法である。この方法で得られる絹フィブロインは、上記スプレードライによる方法で得られる微粉末のような粒子形態ではなく、微細繊維が積み重なった積層状態で得られる。しかしこの積層物は、上記絹フィブロインディスパージョン水を自然又は加熱乾燥して得られる塊状のものとは異なり、個々の繊維が一つの塊状になることはなく、軽く力を加えることによりバラバラになるため、例えばミキサー等にかけることにより簡単に微粉末が得られる。上記スプレードライにより得られる微粉末を球体とすると、このフリーズドライにより得られる微粉末は繊維状であるといえる。

【0012】(乾燥後ドライ粉体化方法) 上記絹フィブロインディスパージョン水を自然又は加熱乾燥しただけでは粉末状の絹フィブロインは得られず、硬い塊状の乾燥繊維となる。しかし、これを粉碎機などで再び細かく粉碎すると、不定型の粉末が得られる。このようにして得られた粉末は、上記スプレードライなどで得られた粉末とは粒の密度などが異なるため、異なる分野への応用が期待できる。以上の3つの方法により得られる絹フィブロイン微粉末はそれぞれ特性が異なるため、使用目的に合わせて最適な方法を用いることが望ましい。

【0013】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る製造方法により得られる絹フィブロインディスパージョン水は、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉碎して得られる絹フィブロインディスパージョン水として構成されているため、無機塩等の不純物が全く含まれず人体に安全で優しく、また、塊や絡み合いによる沈殿等がなく平滑性に優れているため、絹フィブロインの優れた特

性を十分に生かすことができ、化粧品など様々な用途への応用が期待できる。更に、物理的な方法のみを用いて絹繊維を微粉碎しているために、得られた絹フィブロインディスパージョン水内の絹フィブロイン繊維は天然のタンパク質の状態を維持しており、タンパク繊維である絹の優れた特性、例えば適度な吸湿性、保水性、皮膚に対する親和性、紫外線吸収性などを失うことなく有している。また、得られた絹フィブロインディスパージョン水内の絹フィブロイン繊維の粒子は、角のある不規則な形状を呈しており、他の繊維などと絡みやすいため、例えば不織布等の表面に吹き付けて使用するといった用途にも適している。また、本発明に係る製造方法により得られる絹フィブロイン微粉末は、絹フィブロイン繊維を水と共に物理的に微粉碎して得られる絹フィブロインディスパージョン水を、所定の方法で乾燥させて得られる絹フィブロイン微粉末であるため、上記絹フィブロインディスパージョン水と同様の優れた特性を有している。尚、絹フィブロインディスパージョン水を、粉末化する粉末化工程は、例えばスプレードライやフリーズドライ、乾燥後ドライ粉碎などの方法を用いることができるが、それぞれ得られる粉末の特性が異なるため、用途に応じて使い分けることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態に係る絹フィブロインディスパージョン水の製造方法の概略工程を示す図。

【符号の説明】

- 1…粗粉碎機
- 2, 4…タンク
- 3…摩砕機
- 5…超微粒摩砕機

【図1】

